

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

硼酸ランタン系ガラスの屈折率と Abbe 数

今岡 稔・山崎 敏子

(東京大学生産技術研究所)

Refractive Index and Abbe's Number of Glass of Lanthanum Borate System

By

Minoru IMAOKA and Toshiko YAMAZAKI

(Inst. of Industrial Science, Tokyo University, Chiba City)

Abstract

On the basis of previous studies of the glass formation range of borate systems and the relation of composition, refractive index and Abbe's number of borate glass, optical region of lanthanum borate glasses on n_D - ν diagram and its possible limit of high-refractive and low dispersive side were investigated. These lanthanum borate glasses contained oxides of Ti, Zr, Th, Nb, Ta, W, Ba, and Al, and their glass formation range of 4- or 5-component systems were studied. Then the refractive index and Abbe's number of lanthanum borate glasses were measured and from their data and following equations the component factors were calculated.

$$n_D = 1.445 + \sum_i a_i + \sum_i b_i x_i^2$$

$$\nu = (n_D - 1) / (0.521 + \sum_i k_i x_i) n_D$$

a_i , b_i , k_i and x_i are component factors and molar fraction of $M_{in}O_m$.

As a result, it has been proved that calculated values show good agreement with experimental values. On the basis of this result, then, optical region was researched on n_D - ν diagram. And the resulted limiting line of high refractive and low dispersive side passes every point of $n_D = 1.70$, $\nu = 55$; $n_D = 1.80$, $\nu = 50$; $n_D = 1.90$, $\nu = 40$ and $n_D = 2.00$, $\nu = 35$.

Received August 29, 1961

I. はしがき

高屈折低分散ガラスとして、稀元素を含む硼酸ランタン系ガラスが注目されたのは 1940 年代のことである。その後この系統のガラスはいろいろ実用化されていくが、ほとんど特許^{1~4)}で、公表されているデータは乏しく、組織的研究発表はない。それでこれまでのガラス化範囲のデータや組成と屈折率、Abbe 数の関係の知識を基礎にして、この系統のガラスが n_D - ν 図表中に占める位置、高屈折低分散の側での可能な限界、といった点を明らかにしてみたいと考えた。そのためにはまずそのガラス化範囲を明らかにする必要があり、また各成分酸化物の屈折率、分散率に対する成分因子を決める必要があるが、それらは実際上利用価値のある基礎データでもあり、従来の研究^{5~11)}をこの方向に拡げてゆくことは、十分意味のあることと考えた。

II. ガラス化範囲

まず硼酸、酸化ランタン以外の成分としては、この系統のガラスに従来から使われていたチタン、ジルコン、トリウム、ニオブ、タンタル、タンクスチタンなどの a 族高原子価元素の酸化物を対象とした。もちろんこれ以外

の成分も考えられるわけで、アルミニウムやバリウムを含む系についても若干調べた。しかしその他の a 族酸化物は屈折率を高める効果に乏しく、また b 族元素もカドミウムなど使われている例もあるが、組成と屈折率の関係も a 族酸化物を対象に調べて来た関係もあり、いずれもこの際は除外した。

そこでガラス化範囲を知らねばならないが、これら硼酸塩 3 成分系のガラス化範囲はすでに調べてあるので¹²⁾、それを基礎にして 4 成分系および 5 成分系のガラス化範囲を求めてみた。実験方法も従来同様¹³⁾ 1/80 mol. スケール (約 1~2 g) で、白金-ロジウム (20%) 坩堝で熔融した。もちろん 6 成分系以上の多成分系も調べられるのであるが、そうした場合表現が困難になることや、多成分系になるとによる新しいものはほとんど現れず、かえって各成分の特長が平均化される効果が大きいなど、実際上の価値が少ないと判断してやらなかった。ただガラス化という点だけからみれば、多成分系の方が安定化しやすい。

さて、硼酸と La_2O_3 を含む 4 成分系は、 TiO_2 以下 6 成分中より 2 つをとる組合せとなり、15 の 4 成分系ガラス化範囲がつくられる。しかしここには高屈折低分散

系の ZrO_3 , ThO_2 , Ta_2O_5 を含む系 3つ(図-1~3 参照)だけ掲げることにする。また 5 成分系は前記の 6 成分中から 3 つをとる組合せとなり, 20 の 5 成分系ガラス化範囲がつくられる。しかしこれも紙面節約の意味で B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 - Ta_2O_5 系だけを掲げることにした(図-4 参照)。

図-1~3 の 4 成分系ガラス化範囲では、図の重心が正四面体の頂点で B_2O_3 100% の点となり、太い実線はこの頂点と各底辺とからなる 3 成分系(図中では 2 等辺 3 角形)上のガラス化範囲、また細い実線と破線は B_2O_3 一定としたガラス化範囲で、10 mol% おきに実線、その中間を破線で示している。次に 5 成分系ガラス化範囲では上のような立体的表現でも足りないので、さらに La_2O_3 一定とした際の 4 成分系ガラス化範囲の幾つかによつて表した。 La_2O_3 を一定にとったのはこれが共通成

分であることと、ガラス組成中の La_2O_3 の mol% がほぼ 10~30 と一定しているためである。なお 4 成分系のガラス化範囲を作るためには、相当量の熔融実験がなされたが、5 成分系の場合は主として作図的に作られた。

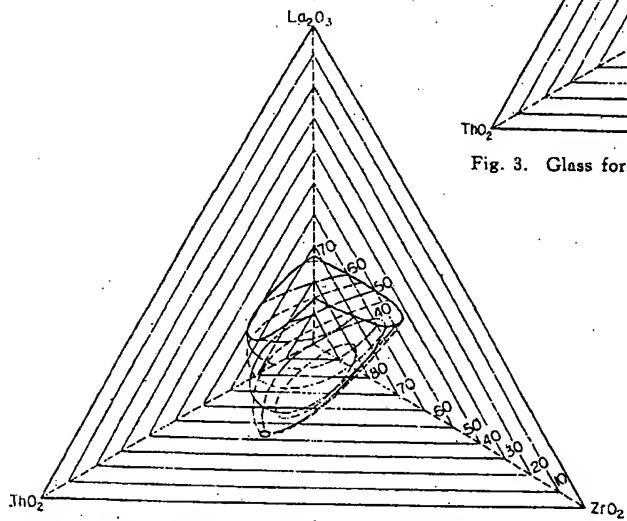


Fig. 1. Glass formation range of B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 system.

Fig. 3. Glass formation range of B_2O_3 - La_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 system.

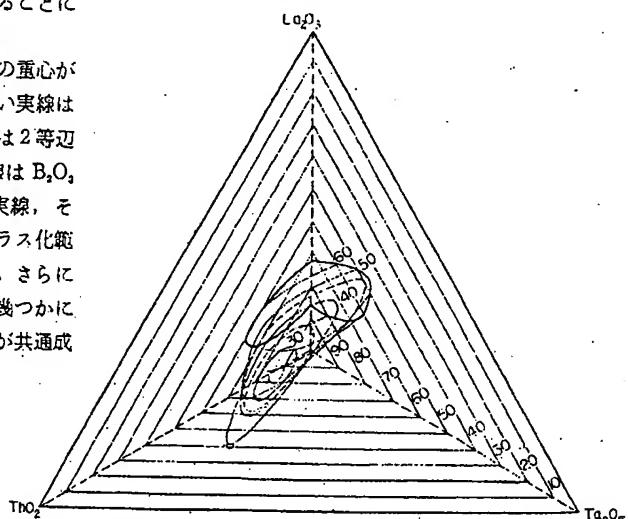


Fig. 4. Glass formation range of ThO_2 - Ta_2O_5 system.

以上硼酸ランタン系の 4~5 成分系ガラス化範囲を調べてみると、まず多成分系になるほど B_2O_3 の少ない側までガラス化範囲が拡がる傾向のあることで、例えば TiO_2 , WO_3 系では 3 成分系の場合 B_2O_3 30 mol% 程度が限度であったのが、4 成分系では 20 mol% 附近、5 成分系では 15 mol% 以下にまで達しているようである。同様な傾向は高ビスマス-鉛ガラス¹⁾にもみられたが、多成分系の熔融体の融点についてもいえることである。一般に一定組成の結晶化合物を作らない限り、その中の各成分より低融点の部分が出来る。すなわち多成分系の方が結晶しにくい、あるいは熔融した際のニントロピーの増加が大きいといえるだろう。

次に従来考へて来たような、ガラス化範囲をガラス化条件から予測してゆく問題²⁾が、3 成分系からさらに多成分系に進んだ場合、どのような形ですすめられてゆくかということである。4 成分系の例として B_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 及び B_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 - ThO_2 系をあげた。前者ではランタンが修飾イオン、残りの 2 つが網状構造イオンであるから、3 成分系の際と同様な作図がなされ図-5 となる。(b) は La_2O_3 -O 線に対して横からみた図であり、いずれも予定ガラス化範囲の中に実測結果がうまく入っているのがよく解る。

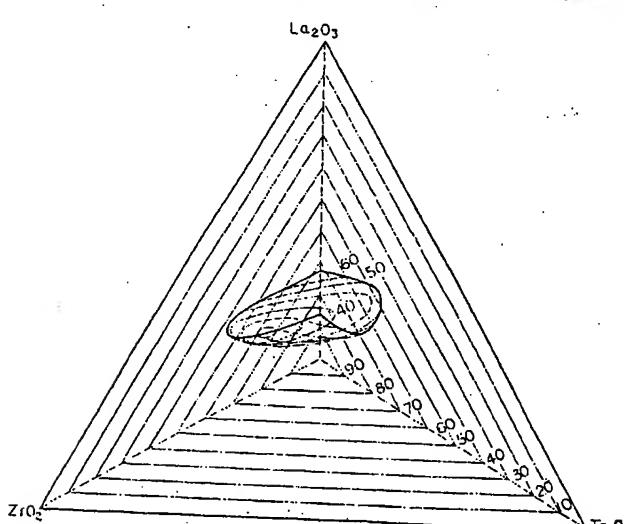


Fig. 2. Glass formation range of B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - Ta_2O_5 system.

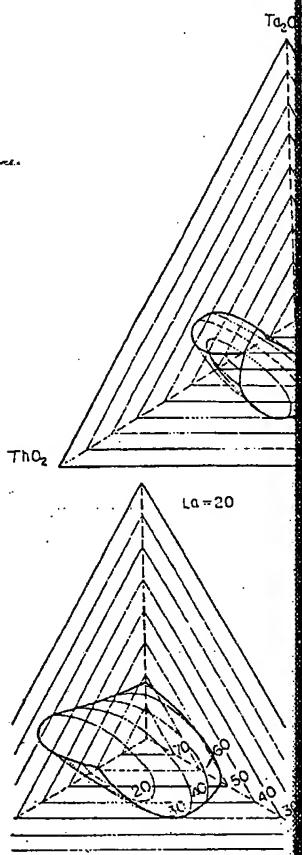


Fig. 4. Glass formation range of ThO_2 - Ta_2O_5 system.

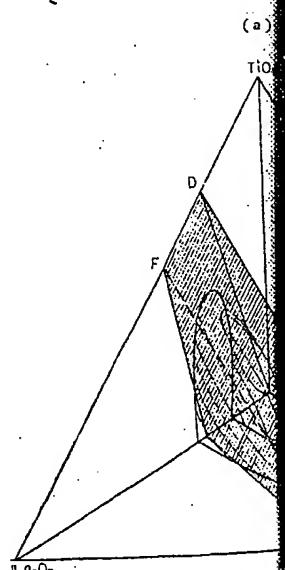
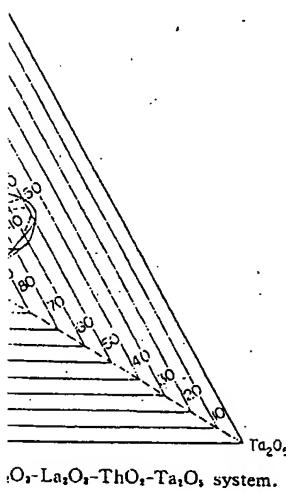


Fig. 5. Comparison of calculated and experimental glass formation ranges.

組成中の La_2O_3 の mol% がほ
るためである。なお 4 成分系の
には、相当量の熔融実験がなさ
は主として作図的に作られた。



O_3 - La_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 system.

シタン系の 4~5 成分系ガラス
といえることは、まず多成分系
 O_3 の少ない側までガラス化範
囲のあることで、例えば TiO_2 、
3 成分系の場合 B_2O_3 30 mol%
ちったのが、4 成分系では 20
5 成分系では 15 mol% 以下に
なるようである。同様な傾向は
ガラス²⁾にもみられたが、多成
分融点についてもいえることで
一定組成の結晶化合物を作らな
い各成分より低融点の部分が
うち多成分系の方が結晶しにく
く融した際のエントロピーの増
えるだろう。

して来たような、ガラス化範囲
から予測してゆく問題³⁾が、
さらに多成分系に進んだ場合、
すすめられてゆくかというこ
と分系の例として B_2O_3 - La_2O_3 -
び B_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 - ThO_2 系
ではランタンが修飾イオン、
網状構造イオンであるから、3
様な作図がなされ図-5とな
 O_3 - O 線に対して横からみた
れも予定ガラス化範囲の中に入
っているのがよく解る。

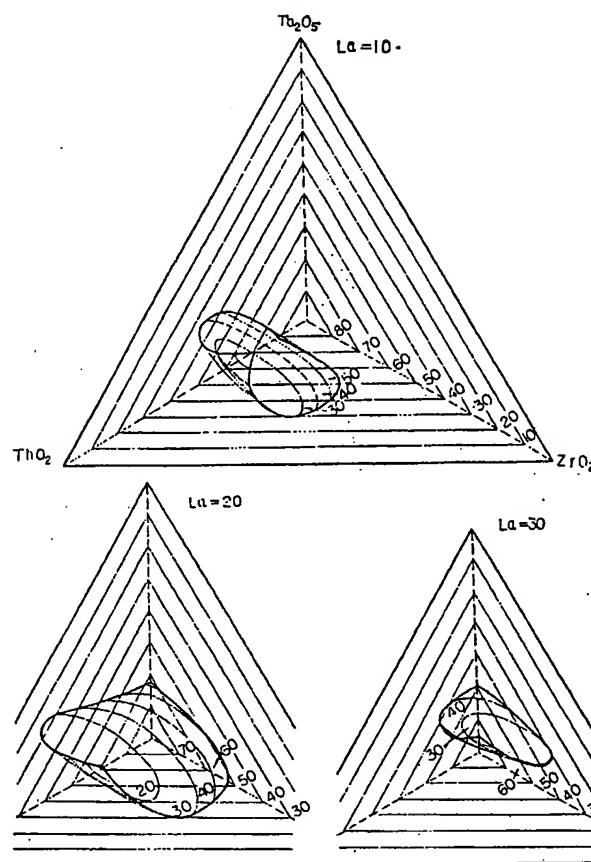


Fig. 4. Glass formation range of B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 -
 ThO_2 - Ta_2O_5 system.

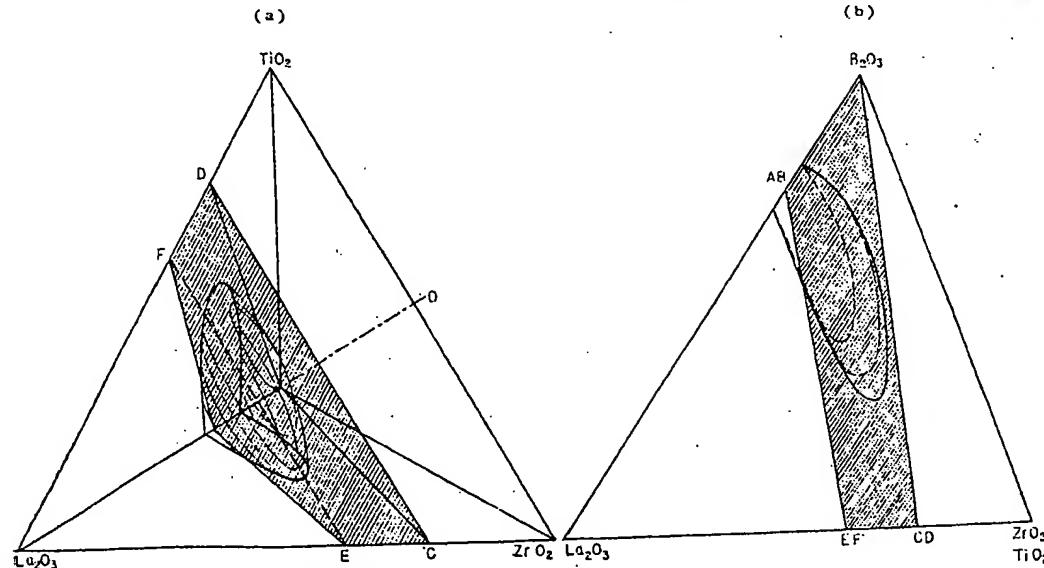


Fig. 5. Comparison between theoretical and experimental glass formation range in
 B_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 system.

ガラス化部分の一番底 (B_2O_3 の最も少い所)
の位置は、3 成分系における底の深さの比で
決まるようである。一方後者ではランタンと
トリウムが修飾イオン、チタンが網状構造イ
オンとみなせるが、従来 B_2O_3 - TiO_2 - ThO_2 3
成分系ではトリウムとチタンを対等に取扱っ
ているので、チタンの性格が部分的に違つて
来る。それは共存イオンによってその役割が
変わらうとする従来の考えと矛盾しないこ
とであるが、実際の作図が困難であるので、
 B_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 系もトリウム-チタンの
場合同様ランタン-チタンを対等と仮定して
作図した。それが図-6 で前者同様実測ガラ
ス化範囲は予定線の中にうまく入っている。
以上のようにガラス化条件からガラス化範囲
を予測する問題は4成分系の場合もほぼ3成
分系同様に取扱えることが明らかにされた。
したがつて5成分以上の多成分系も同様に取
扱えるわけであるが、作図が非常に面倒にな
るので実用性に乏しくなるうらみがあり、こ
こでは敢えて取上げなかった。

ガラス化範囲としては、この他にバリウム
とアルミニウムを含む系を若干調べた。バリ
ウムはランタンに次いで高屈折率を与える修
飾イオンであり、a 族高原子価元素の酸化物
とのガラス化範囲も、しばしばランタンより
広い点で注目される。しかし結果的には、ラ
ンタンをバリウムで置換することによって網
状構造成分はそれほど増さず、かえって修飾

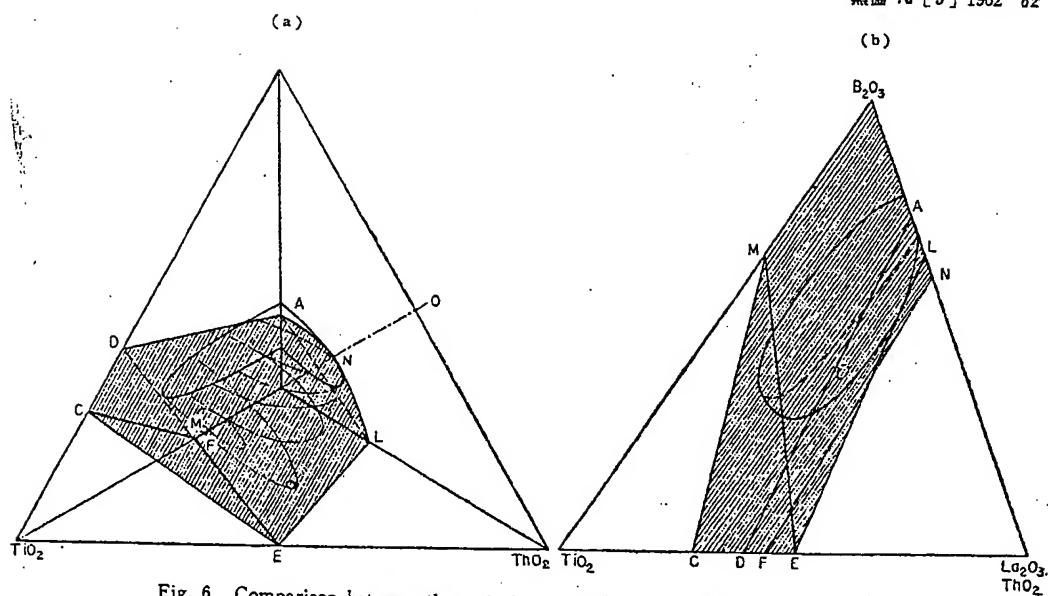


Fig. 6. Comparison between theoretical and experimental glass formation range in B_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 - ThO_2 system.

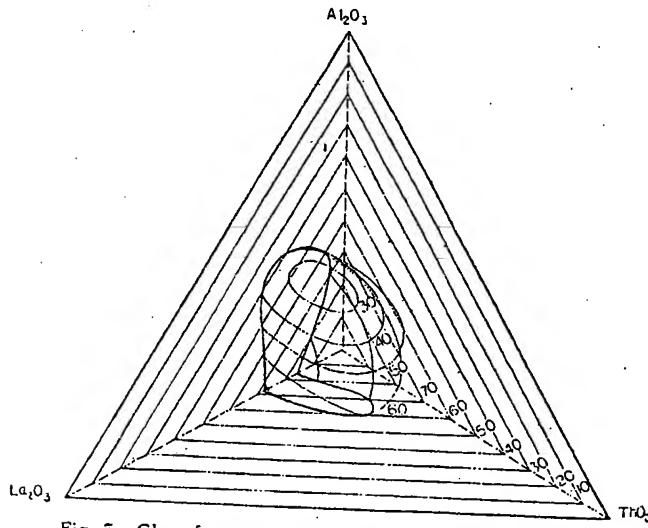


Fig. 7. Glass formation range of B_2O_3 - La_2O_3 - Al_2O_3 - ThO_2 system.

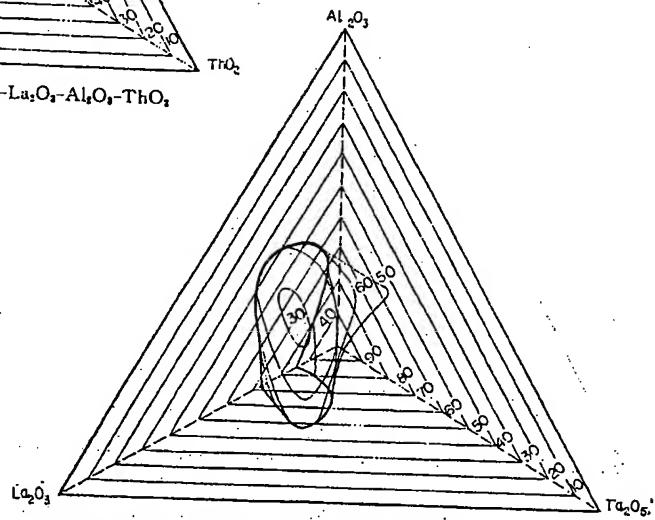


Fig. 8. Glass formation range of B_2O_3 - La_2O_3 - Al_2O_3 - Ta_2O_5 system.

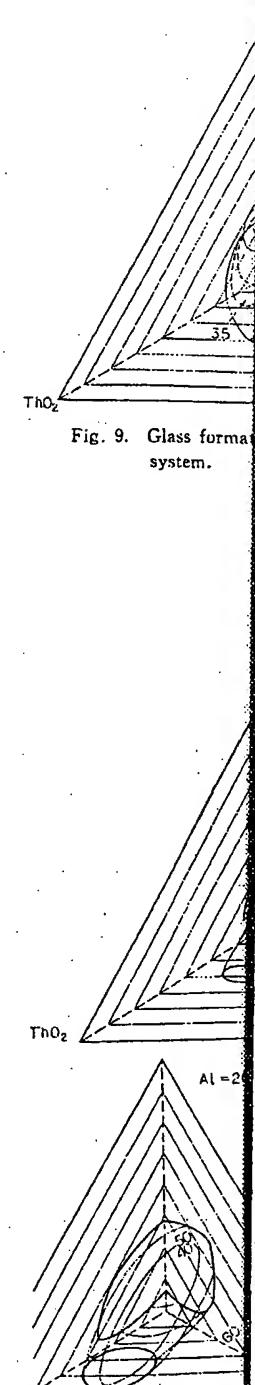
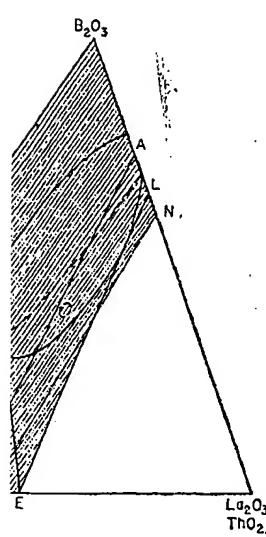


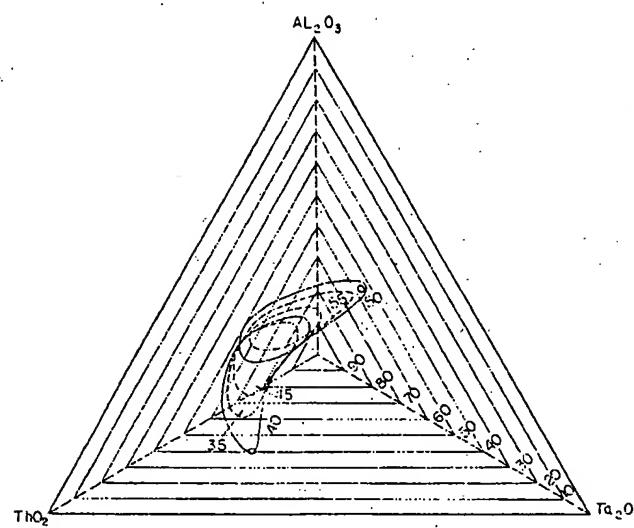
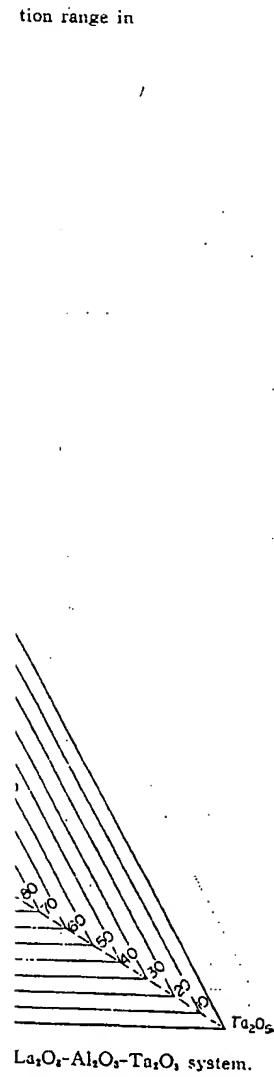
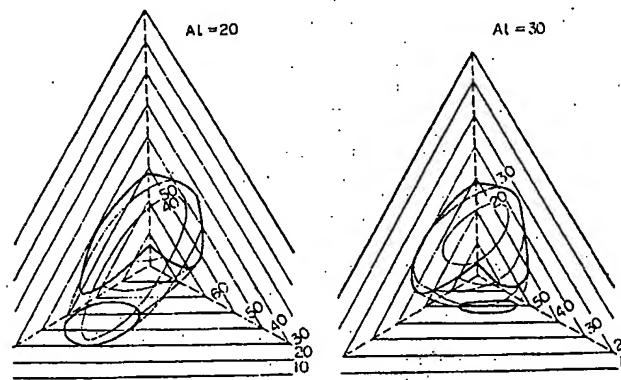
Fig. 9. Glass formation system.

Fig. 10. Glass formation system.

(b)



tion range in

Fig. 9. Glass formation range of B_2O_3 - Al_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 system.La₂O₃-Al₂O₃-Ta₂O₅ system.Fig. 10. Glass formation range of B_2O_3 - La_2O_3 - Al_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 system.

成分は $2 La + Ba$ で計算すると減少しており、期待に反するものであった。一方アルミニウムの方は、光学的性質に関してはほとんど影響なく、むしろ修飾イオンをとってガラスに入るので修飾成分の増加が期待された。ただその際 Al_2O_3 が多くなると熔融しにくく、結晶しやすくなる欠点がある。 Al_2O_3 , ThO_2 , Ta_2O_5 を含む硝酸ランタン系の 4 および 5 成分系ガラス化範囲を図-7~10 に示した。

III. 実験結果と屈折率, Abbe 数に関する成分因子

測定試料は別報¹¹と同様頂角 60° のプリズムを作り、ナトリウムランプと水素放電管を光源とし、分光計を使って n_D , n_C , n_F を測定し、また Abbe 数を計算した。ガラスは各成分系について 2~5 個、全体で 100 個の測定試料を作った。その中にはやや着色が著しく n_F の測定が出来なかつたものもあり、それらについては ν の値を欠いている。これらの測定結果については表-1 に示した。

さて、組成と屈折率ならびに Abbe 数との関係は別報¹¹に述べたように

$$n_D = 1.455 + \sum_i a_i x_i + \sum_i b_i x_i^2 \dots \dots (1)$$

$$\nu = (n_D - 1) / (0.521 + \sum_i k_i x_i) \cdot n_D \quad (2)$$

ただし a_i , b_i , k_i および x_i は $M_{in}O_m$ 成分の成分因子および mol. 分率、で与えられる。なおこの a , b , k の値も別報¹¹にすでに与えられているが、タンタル、ニオブ、トリウムなどを含むランタン系では、上の式で計算した値よりやや小さい屈折率を示す傾向がある。これはタンタルなど加えられた成分の mol. 百分率だけでなく、 La_2O_3 の mol. 百分率にも関係すると思われるが、多成分系で余り複雑な式では使えないでの、成分因子の値を多少変更するだけで間に合わせた。すなわち La_2O_3 20~30 mol % 附近の平均値をとり、従来の成分因子にかえてランタシ系の成分因子とした。屈折率の成分因子の変化にともなって Abbe 数の方も変わるわけで、これらの値は表-2 にかけた。なおアルミニウムも本来共存修飾イオンによっていろいろ影響をうけるが、ランタン系では屈折率、Abbe 数ともアルミニウムの成分因子をゼロと置いた。

次に実測値と前記 (1) と (2) の式から、表の成分因子によって計算した値とを比較してみると、表-1 にみると非常によく一致する。

Table 1. Calculated and experimental value of n_D and ν of glasses.

| Composition (mol%) | | | | n_D | | | ν | | |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-------|--------|--------|-------|------|------|
| B_2O_3 | La_2O_3 | TiO_2 | ZrO_2 | Cal. | Exp. | Dif. | Cal. | Exp. | Dif. |
| 47.9 | 21.7 | 8.7 | 21.7 | 1.851 | 1.8510 | 0.000 | 37.2 | — | — |
| 40.0 | 25.0 | 20.0 | 15.0 | 1.921 | 1.9135 | -0.007 | 31.0 | 32.0 | -1.0 |
| 40.8 | 22.8 | 18.2 | 18.2 | 1.908 | 1.8982 | 0.010 | 31.7 | 31.5 | 0.2 |
| 35.0 | 20.0 | 30.0 | 15.0 | 1.950 | 1.9443 | 0.006 | 27.0 | — | — |
| B_2O_3 | La_2O_3 | TiO_2 | ThO_2 | | | | | | |
| 60.0 | 25.0 | 10.0 | 5.0 | 1.825 | 1.8183 | 0.007 | 40.0 | 41.5 | -1.5 |
| 50.0 | 10.0 | 20.0 | 20.0 | 1.848 | 1.8556 | -0.008 | 35.0 | 34.4 | 0.6 |
| 50.0 | 15.0 | 25.0 | 10.0 | 1.874 | 1.8737 | 0.000 | 30.2 | 30.1 | 0.1 |
| 40.0 | 15.0 | 35.0 | 10.0 | 1.940 | 1.9489 | -0.009 | 26.4 | 27.0 | -0.6 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | TiO_2 | Nb_2O_5 | | | | | | |
| 38.0 | 23.8 | 19.1 | 19.0 | 2.036 | 2.0167 | 0.019 | 24.2 | 25.2 | -1.0 |
| 39.1 | 21.7 | 26.1 | 13.1 | 2.007 | 2.0109 | -0.004 | 25.0 | 24.3 | 0.7 |
| 30.0 | 25.0 | 20.0 | 25.0 | 2.108 | 2.0796 | 0.028 | 21.5 | — | — |
| B_2O_3 | La_2O_3 | TiO_2 | Ta_2O_5 | | | | | | |
| 36.4 | 22.7 | 31.8 | 9.1 | 1.998 | 1.9891 | 0.009 | 25.2 | — | — |
| 40.0 | 25.0 | 25.0 | 10.0 | 1.977 | 1.9707 | 0.006 | 27.2 | — | — |
| B_2O_3 | La_2O_3 | TiO_2 | WO_4 | | | | | | |
| 40.0 | 25.0 | 10.0 | 25.0 | 1.901 | 1.9051 | -0.005 | 31.3 | — | — |
| 40.0 | 25.0 | 25.0 | 10.0 | 1.936 | 1.9402 | -0.006 | 28.3 | — | — |
| 40.8 | 22.8 | 9.1 | 27.3 | 1.880 | 1.8852 | 0.005 | 31.4 | 31.9 | =0.5 |
| 32.6 | 20.7 | 31.1 | 15.6 | 1.970 | 1.9731 | -0.003 | 25.2 | 25.8 | -0.6 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | ZrO_2 | ThO_2 | | | | | | |
| 45.0 | 10.0 | 20.0 | 25.0 | 1.816 | 1.8178 | -0.002 | 43.1 | 43.8 | -0.7 |
| 40.0 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 1.844 | 1.8439 | 0.000 | 42.1 | 41.2 | 0.9 |
| 47.8 | 14.3 | 19.1 | 23.8 | 1.840 | 1.8488 | -0.009 | 42.5 | 41.9 | 0.6 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | ZrO_2 | Nb_2O_5 | | | | | | |
| 45.5 | 27.3 | 13.6 | 13.6 | 1.931 | 1.9215 | 0.009 | 31.6 | — | — |
| 45.4 | 27.3 | 18.2 | 9.1 | 1.906 | 1.9078 | -0.002 | 34.3 | 35.3 | -1.0 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | ZrO_2 | Ta_2O_5 | | | | | | |
| 50.0 | 25.0 | 15.0 | 10.0 | 1.873 | 1.8720 | 0.001 | 38.8 | 39.4 | -0.6 |
| 40.0 | 25.0 | 25.0 | 10.0 | 1.913 | 1.9082 | 0.005 | 36.6 | 37.3 | -0.7 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | ZrO_2 | WO_3 | | | | | | |
| 40.0 | 25.0 | 15.0 | 20.0 | 1.874 | 1.8694 | 0.005 | 36.6 | 36.4 | 0.2 |
| 35.0 | 25.0 | 15.0 | 25.0 | 1.895 | 1.8898 | 0.005 | 34.8 | 33.4 | 1.4 |
| 33.3 | 23.8 | 14.3 | 28.6 | 1.899 | 1.8950 | 0.004 | 33.9 | 34.0 | -0.1 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | ThO_2 | Nb_2O_5 | | | | | | |
| 40.0 | 15.0 | 30.0 | 15.0 | 1.967 | 1.9710 | -0.004 | 31.3 | 31.2 | 0.1 |
| 45.0 | 20.0 | 20.0 | 15.0 | 1.955 | 1.9466 | 0.008 | 31.8 | 32.5 | 0.7 |
| 46.4 | 22.3 | 17.9 | 13.4 | 1.946 | 1.9414 | 0.005 | 33.0 | 34.1 | 1.1 |
| 42.1 | 10.5 | 31.6 | 15.8 | 1.936 | 1.9430 | -0.007 | 30.8 | 31.0 | -0.2 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | ThO_2 | Ta_2O_5 | | | | | | |
| 50.0 | 20.0 | 10.0 | 10.0 | 1.823 | 1.8172 | 0.006 | 41.5 | 40.8 | 0.7 |
| 50.0 | 25.0 | 10.0 | 15.0 | 1.902 | 1.8905 | 0.011 | 37.2 | 38.7 | -1.5 |
| 56.7 | 16.6 | 11.1 | 5.6 | 1.772 | 1.7797 | -0.008 | 46.2 | 45.2 | 1.0 |
| 50.0 | 20.0 | 20.0 | 10.0 | 1.890 | 1.8891 | 0.001 | 40.0 | 40.7 | -0.7 |
| 56.3 | 18.2 | 27.3 | 18.2 | 1.985 | 1.9723 | 0.013 | 34.4 | 35.6 | -1.2 |
| 50.0 | 20.0 | 15.0 | 5.0 | 1.821 | 1.8012 | 0.009 | 45.1 | 45.7 | -0.6 |
| 50.0 | 25.0 | 15.0 | 10.0 | 1.899 | 1.8889 | 0.009 | 41.0 | 41.1 | -0.1 |
| 50.0 | 20.0 | 15.0 | 15.0 | 1.903 | 1.8979 | 0.005 | 37.4 | 37.7 | -0.3 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | ThO_2 | WO_3 | | | | | | |
| 50.0 | 20.0 | 10.0 | 30.0 | 1.876 | 1.8755 | 0.000 | 35.4 | 34.8 | 0.6 |
| 50.0 | 20.0 | 20.0 | 30.0 | 1.933 | 1.9314 | 0.002 | 34.2 | 33.9 | 0.3 |
| 50.0 | 15.0 | 20.0 | 25.0 | 1.886 | 1.8905 | -0.005 | 35.8 | 35.6 | 0.2 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | Nb_2O_5 | Ta_2O_5 | | | | | | |
| 5.0 | 30.0 | 10.0 | 15.0 | 1.981 | 1.9594 | -0.022 | 29.7 | — | — |
| 0.0 | 30.0 | 10.0 | 10.0 | 1.939 | 1.9253 | 0.014 | 31.6 | — | — |
| B_2O_3 | La_2O_3 | Nb_2O_5 | WO_3 | | | | | | |
| 0.0 | 25.0 | 15.0 | 30.0 | 2.004 | 1.9976 | 0.006 | 26.0 | 27.0 | -1.0 |
| 0.0 | 25.0 | 20.0 | 20.0 | 1.962 | 1.9555 | 0.006 | 28.0 | 28.5 | -0.5 |
| 0.0 | 25.0 | 20.0 | 25.0 | 2.023 | 2.0019 | 0.021 | 24.8 | 25.2 | -0.4 |
| B_2O_3 | La_2O_3 | Ta_2O_5 | WO_3 | | | | | | |
| 0.0 | 25.0 | 10.0 | 25.0 | 1.918 | 1.9241 | -0.006 | 32.5 | 33.2 | -0.7 |
| 2.8 | 28.6 | 14.3 | 14.3 | 1.929 | 1.9289 | 0.000 | 33.2 | — | — |
| 5.4 | 28.6 | 9.5 | 25.5 | 1.936 | 1.9441 | -0.008 | 32.0 | — | — |
| B_2O_3 | La_2O_3 | ThO_2 | Al_2O_3 | | | | | | |
| 5.0 | 15.0 | 20.0 | 10.0 | 1.762 | 1.7698 | -0.008 | 50.6 | 50.6 | 0.0 |
| 5.0 | 20.0 | 15.0 | 10.0 | 1.779 | 1.7760 | 0.003 | 50.8 | 51.1 | -0.3 |

| Composition (mol %) | | | | | | | | | | N.D. | | | y | | |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|--------|------|------|------|--|--|---|--|--|
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | Th ₂ O | Cal. | Exp. | Dif. | Cal. | Exp. | Dif. | | | | | |
| 30.0 | 20.0 | 30.0 | 10.0 | 10.0 | 1.987 | 1.9921 | -0.005 | 27.0 | 26.7 | 0.3 | | | | | |
| 33.2 | 19.1 | 19.1 | 14.3 | 14.3 | 1.949 | 1.9560 | -0.007 | 30.9 | — | — | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | Nb ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 30.0 | 20.0 | 30.0 | 15.0 | 5.0 | 1.999 | 1.9904 | 0.009 | 33.5 | — | — | | | | | |
| 30.0 | 20.0 | 30.0 | 5.0 | 15.0 | 2.058 | 2.0574 | 0.001 | 22.0 | — | — | | | | | |
| 30.0 | 30.0 | 10.0 | 10.0 | 20.0 | 2.060 | 2.0315 | 0.028 | 24.5 | 26.6 | -2.1 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | Ta ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 35.0 | 25.0 | 10.0 | 15.0 | 15.0 | 1.981 | 1.9596 | 0.021 | 29.5 | 31.5 | -2.0 | | | | | |
| 30.0 | 30.0 | 20.0 | 5.0 | 15.0 | 2.033 | 1.9989 | 0.034 | 26.7 | 28.3 | -1.6 | | | | | |
| 35.0 | 20.0 | 25.0 | 15.0 | 5.0 | 1.959 | 1.9533 | 0.006 | 27.4 | — | — | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | WO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 30.0 | 20.0 | 25.0 | 10.0 | 15.0 | 1.960 | 1.9527 | 0.007 | 26.5 | — | — | | | | | |
| 30.0 | 30.0 | 5.0 | 10.0 | 25.0 | 1.935 | 1.9233 | 0.012 | 31.9 | 33.0 | -1.1 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ThO ₂ | Nb ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 36.4 | 18.2 | 9.0 | 18.2 | 18.2 | 2.020 | 2.0150 | 0.005 | 26.4 | — | — | | | | | |
| 33.4 | 19.0 | 19.0 | 14.3 | 14.3 | 2.032 | 2.0216 | 0.010 | 25.1 | 24.9 | 0.2 | | | | | |
| 33.4 | 19.0 | 28.6 | 9.5 | 9.5 | 2.020 | 2.0222 | -0.002 | 24.3 | 24.1 | 0.2 | | | | | |
| 33.3 | 22.2 | 16.7 | 5.6 | 22.2 | 2.070 | 2.0447 | 0.025 | 23.0 | 25.8 | -2.8 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ThO ₂ | Ta ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 30.0 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 10.0 | 2.026 | 2.0240 | 0.002 | 26.7 | 27.3 | -0.6 | | | | | |
| 36.3 | 18.2 | 27.3 | 9.1 | 9.1 | 1.988 | 1.9835 | 0.004 | 26.5 | 26.4 | 0.1 | | | | | |
| 33.3 | 19.1 | 9.5 | 23.8 | 14.3 | 2.003 | 1.9968 | 0.006 | 31.2 | — | — | | | | | |
| 27.3 | 18.2 | 18.2 | 22.7 | 13.6 | 2.040 | 2.0369 | 0.003 | 28.1 | — | — | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ThO ₂ | WO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 26.4 | 21.0 | 31.5 | 10.5 | 10.5 | 2.012 | 2.0089 | 0.003 | 25.4 | — | — | | | | | |
| 25.4 | 21.0 | 15.8 | 15.8 | 21.0 | 1.982 | 1.9802 | 0.002 | 28.8 | 29.5 | -0.7 | | | | | |
| 30.0 | 20.0 | 10.0 | 20.0 | 20.0 | 1.967 | 1.9650 | 0.002 | 31.4 | 31.3 | 0.1 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | Nb ₂ O ₅ | Ta ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 34.3 | 18.8 | 28.2 | 14.1 | 4.6 | 2.047 | 2.0377 | 0.009 | 21.6 | — | — | | | | | |
| 36.4 | 27.3 | 22.7 | 4.5 | 9.1 | 2.012 | 2.0078 | 0.004 | 25.9 | 26.3 | -0.4 | | | | | |
| 36.4 | 27.3 | 13.6 | 18.2 | 4.5 | 2.049 | 2.0290 | 0.020 | 24.2 | 26.9 | -2.7 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | Nb ₂ O ₅ | WO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 30.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 10.0 | 2.063 | 2.0632 | 0.000 | 22.7 | — | — | | | | | |
| 27.3 | 27.3 | 9.0 | 18.2 | 18.2 | 2.061 | 2.0390 | 0.022 | 23.7 | — | — | | | | | |
| 33.3 | 28.6 | 14.3 | 14.3 | 9.5 | 2.025 | 2.0175 | 0.007 | 24.7 | 25.9 | -1.2 | | | | | |
| 33.3 | 19.1 | 28.6 | 9.5 | 9.5 | 2.007 | 2.0072 | 0.000 | 23.2 | 23.2 | 0.0 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | Ta ₂ O ₅ | WO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 28.6 | 28.6 | 9.5 | 14.3 | 19.0 | 2.011 | 2.0067 | 0.004 | 25.0 | — | — | | | | | |
| 14.8 | 26.1 | 17.4 | 13.0 | 8.7 | 1.996 | 1.9883 | 0.008 | 27.4 | — | — | | | | | |
| 32.2 | 19.1 | 23.8 | 4.8 | 19.1 | 1.961 | 1.9647 | 0.004 | 25.8 | 26.4 | -0.6 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ThO ₂ | Nb ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 9.1 | 17.4 | 21.1 | 17.4 | 4.4 | 1.900 | 1.8954 | 0.005 | 38.8 | — | — | | | | | |
| 6.4 | 18.2 | 13.6 | 22.7 | 9.1 | 1.951 | 1.9431 | 0.008 | 34.2 | 35.2 | -1.0 | | | | | |
| 0.0 | 10.0 | 15.0 | 35.0 | 10.0 | 1.950 | 1.9499 | 0.000 | 32.5 | 32.9 | -0.4 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | ZrO ₂ | ThO ₂ | Ta ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 9.1 | 26.1 | 13.0 | 4.4 | 17.4 | 1.958 | 1.9470 | 0.011 | 31.9 | — | — | | | | | |
| 3.5 | 19.0 | 19.0 | 19.0 | 9.5 | 1.948 | 1.9441 | 0.004 | 36.5 | 38.0 | -1.5 | | | | | |
| 0.5 | 17.4 | 13.0 | 26.1 | 13.0 | 1.980 | 1.9720 | 0.008 | 35.0 | 35.5 | -0.5 | | | | | |
| 5.4 | 18.2 | 9.1 | 22.7 | 13.6 | 1.956 | 1.9517 | 0.004 | 35.8 | 36.2 | -0.4 | | | | | |
| 3.3 | 9.5 | 14.4 | 33.3 | 9.5 | 1.913 | 1.9187 | -0.006 | 37.1 | 37.5 | -0.4 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | ZrO ₂ | ThO ₂ | WO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 1.8 | 18.2 | 13.6 | 18.2 | 18.2 | 1.912 | 1.9165 | -0.005 | 36.2 | 38.0 | -1.8 | | | | | |
| 0.0 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 10.0 | 1.886 | 1.8833 | 0.003 | 37.4 | 38.3 | -0.9 | | | | | |
| 0.0 | 10.0 | 5.0 | 25.0 | 30.0 | 1.882 | 1.8900 | -0.008 | 39.2 | — | — | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | ZrO ₂ | Nb ₂ O ₅ | Ta ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 5.4 | 27.3 | 9.1 | 13.6 | 13.6 | 2.026 | 1.9991 | 0.027 | 27.4 | 28.1 | -0.7 | | | | | |
| 5.1 | 26.1 | 17.4 | 8.7 | 8.7 | 1.965 | 1.9665 | -0.002 | 31.2 | 32.1 | -0.9 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | ZrO ₂ | Nb ₂ O ₅ | WO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 0.0 | 30.0 | 10.0 | 15.0 | 25.0 | 2.050 | 2.0396 | 0.010 | 25.7 | 26.2 | -0.5 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | ZrO ₂ | Ta ₂ O ₅ | WO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 8.8 | 28.6 | 14.3 | 14.3 | 19.0 | 2.006 | 1.9963 | 0.010 | 30.6 | 30.1 | 0.5 | | | | | |
| 1.2 | 27.2 | 9.1 | 18.2 | 9.1 | 1.968 | 1.9571 | 0.011 | 31.8 | — | — | | | | | |
| 3.3 | 27.2 | 13.6 | 13.6 | 18.2 | 1.987 | 1.9813 | 0.006 | 30.7 | 30.7 | 0.0 | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | ThO ₂ | Nb ₂ O ₅ | Ta ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | |
| 0.0 | 10.0 | 35.0 | 15.0 | 10.0 | 2.024 | 2.0040 | 0.020 | 27.6 | 27.6 | 0.0 | | | | | |
| 3.9 | 19.1 | 28.6 | 4.8 | 14.3 | 2.014 | 2.0029 | 0.011 | 32.4 | — | — | | | | | |
| B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | ThO ₂ | Nb ₂ O ₅ | WO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 0.0 | 10.0 | 30.0 | 15.0 | 15.0 | 1.925 | 1.9254 | 0.010 | 37.0 | 37.0 | 0.0 | | | | | |

Table 2. Component factors
glasses.

| | <i>a</i> |
|-------------------------|----------|
| La_2O_3 | 1.562 |
| TiO_2 | 0.655 |
| ZrO_2 | 0.400 |
| ThO_2 | 0.570 |
| Nb_2O_5 | 0.987 |
| Ta_2O_5 | 0.833 |
| WO_3 | 0.420 |
| Al_2O_3 | 0.000 |

Table 3. Comparison between
by Izumitani and G

| Composition (wt. %) | | | | | |
|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|---|
| (mol %) | | | | | |
| | B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | Ta ₂ O ₅ | ZrO ₂ | (|
| 1) | 20 | 45 | 30 | 5 | 1 |
| | 53.5 | 25.7 | 13.2 | 7.6 | |
| 2) | 20 | 50 | 25 | 5 | 1 |
| | 53.1 | 28.4 | 10.9 | 7.6 | |
| 3) | 20 | 45 | 25 | 10 | 1 |
| | 50.9 | 24.4 | 10.4 | 14.3 | |
| 4) | 25 | 45 | 25 | 5 | 1 |
| | 60.1 | 23.1 | 9.9 | 6.9 | |
| 5) | 30 | 50 | 15 | 5 | 1 |
| | 65.2 | 23.1 | 5.5 | 6.9 | |
| | B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | Ta ₂ O ₅ | ThO ₂ | |
| 6) | 20 | 40 | 35 | 5 | 1 |
| | 56.5 | 24.3 | 15.5 | 3.7 | |
| 7) | 20 | 35 | 15 | 30 | 1 |
| | 53.0 | 20.9 | 6.3 | 19.8 | |
| 8) | 20 | 40 | 20 | 20 | 1 |
| | 54.0 | 23.2 | 8.5 | 14.3 | |
| 9) | 19 | 46 | 25 | 10 | 1 |
| | 53.4 | 27.7 | 11.5 | 7.5 | |
| 10) | 18 | 45 | 30 | 7 | 1 |
| | 52.2 | 27.9 | 14.4 | 5.5 | |
| 11) | 18 | 37 | 25 | 20 | 1 |
| | 51.5 | 27.9 | 14.4 | 5.5 | |

はいえないが、 η_{c} に関しては 1 以下の値で両者は一致する。成分因子を簡単化するために、その影響があると思われる系で、とくにそれらの合計が 2 ど、その差はやや目立っている精度のよいものにしてゆくためを除きあるいは研磨の精度を上げ、全面的に精度の向上をはかためこの計算を他の文献中で調べた。しかし従来のものは特許組成と屈折率との相対関係が一
て、信頼性の低いことが明らか

| | | | | |
|----------------------|----------------|------|------|------|
| 1.7665 | -0.005 | 50.6 | 51.8 | -0.2 |
| 1.7542 | -0.004 | 49.2 | 49.9 | -0.7 |
| <i>n_D</i> | | | | |
| 1. Exp. Dif. | Cal. Exp. Dif. | | | |
| 17 1.9921 | -0.005 | 27.0 | 26.7 | 0.3 |
| 19 1.9560 | -0.007 | 30.9 | — | — |
| 19 1.9904 | 0.009 | 33.5 | — | — |
| 18 2.0574 | 0.001 | 22.0 | — | — |
| 10 2.0315 | 0.028 | 24.5 | 26.6 | -2.1 |
| 11 1.9596 | 0.021 | 29.5 | 31.5 | -2.0 |
| 13 1.9989 | 0.034 | 26.7 | 28.3 | -1.6 |
| 9 1.9533 | 0.006 | 27.4 | — | — |
| 0 1.9527 | 0.007 | 26.5 | — | — |
| 5 1.9233 | 0.012 | 31.9 | 33.0 | -1.1 |
| 0 2.0150 | 0.005 | 26.4 | — | — |
| 2 2.0216 | 0.010 | 25.1 | 24.9 | 0.2 |
| 0 2.0222 | -0.002 | 24.3 | 24.1 | 0.2 |
| 0 2.0447 | 0.025 | 23.0 | 25.8 | -2.8 |
| 6 2.0240 | 0.002 | 26.7 | 27.3 | -0.6 |
| 8 1.9835 | 0.004 | 26.5 | 26.4 | 0.1 |
| 3 1.9968 | 0.006 | 31.2 | — | — |
| 0 2.0369 | 0.003 | 28.1 | — | — |
| 2 2.0089 | 0.003 | 25.4 | — | — |
| 2 1.9802 | 0.002 | 28.8 | 29.5 | -0.7 |
| 7 1.9650 | 0.002 | 31.4 | 31.3 | 0.1 |
| 7 2.0377 | 0.009 | 21.6 | — | — |
| 2 2.0078 | 0.004 | 25.9 | 26.3 | -0.4 |
| 3 2.0290 | 0.020 | 24.2 | 26.9 | -2.7 |
| 3 2.0632 | 0.000 | 22.7 | — | — |
| 1 2.0390 | 0.022 | 23.7 | — | — |
| 5 2.0175 | 0.007 | 24.7 | 25.9 | -1.2 |
| 7 2.0072 | 0.000 | 23.2 | 23.2 | 0.0 |
| 1 2.0067 | 0.004 | 25.0 | — | — |
| 1 1.9883 | 0.008 | 27.4 | — | — |
| 1 1.9647 | 0.004 | 25.8 | 26.4 | -0.6 |
| 1 1.8954 | 0.005 | 38.8 | — | — |
| 1 1.9431 | 0.008 | 34.2 | 35.2 | -1.0 |
| 1 1.9499 | 0.000 | 32.5 | 32.9 | -0.4 |
| 1 1.9470 | 0.011 | 31.9 | — | — |
| 1 1.9441 | 0.004 | 36.5 | 38.0 | -1.5 |
| 1 1.9720 | 0.008 | 35.0 | 35.5 | -0.5 |
| 1 1.9517 | 0.004 | 35.8 | 36.2 | -0.4 |
| 1 1.9187 | -0.006 | 37.1 | 37.5 | -0.4 |
| 1 1.9165 | -0.005 | 36.2 | 38.0 | -1.8 |
| 1 1.8833 | 0.003 | 37.4 | 38.3 | -0.9 |
| 1 1.8900 | -0.008 | 39.2 | — | — |
| 1 1.9991 | 0.027 | 27.4 | 28.1 | -0.7 |
| 1 1.9665 | -0.002 | 31.2 | 32.1 | -0.9 |
| 2 2.0396 | 0.010 | 25.7 | 26.2 | -0.5 |
| 1 1.9963 | 0.010 | 30.6 | 30.1 | 0.5 |
| 1 1.9571 | 0.011 | 31.8 | — | — |
| 1 1.9813 | 0.006 | 30.7 | 30.7 | 0.0 |
| 2 2.0040 | 0.020 | 27.6 | 27.6 | 0.0 |
| 2 2.0029 | 0.011 | 32.4 | — | — |
| 1 1.9854 | -0.010 | 27.9 | 28.4 | -0.5 |

Table 2. Component factors of La_2O_3 contained glasses.

| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>k</i> |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| La_2O_3 | 1.562 | 0.185 | 0.107 |
| TiO_2 | 0.655 | — | 0.306 |
| ZrO_2 | 0.400 | — | 0.100 |
| ThO_2 | 0.570 | — | 0.086 |
| Nb_2O_5 | 0.987 | — | 0.421 |
| Ta_2O_5 | 0.833 | — | 0.269 |
| WO_3 | 0.420 | — | 0.168 |
| Al_2O_3 | 0.000 | — | 0.000 |

Table 3. Comparison between experimental data by Izumitani and our calculations.

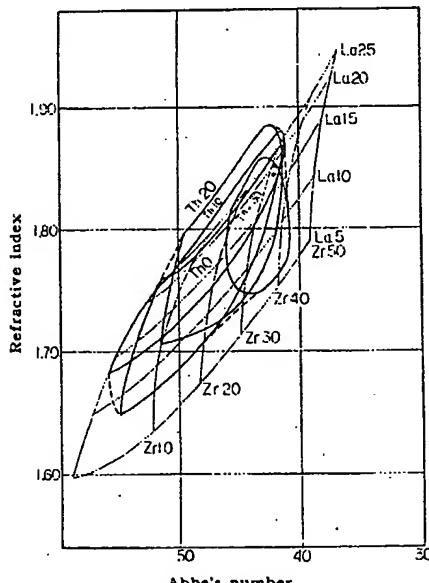
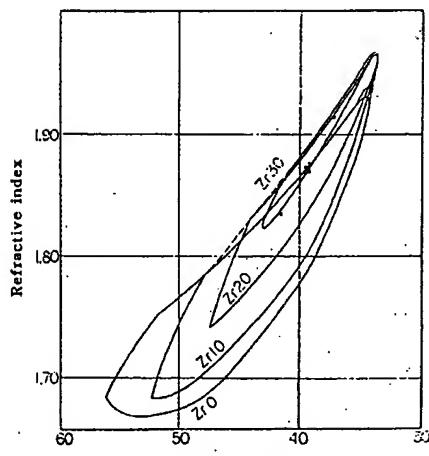
| Composition (wt. %) (mol %) | <i>n_D</i> | Dif. | ν | Dif. |
|--|----------------------|--------|--------|------|
| B_2O_3 , La_2O_3 , Ta_2O_5 , ZrO_2 (Exp.) | (Exp.) | | (Cal.) | |
| (1) 20 45 30 5 | 1.8760 | 0.003 | 39.4 | 1.6 |
| (2) 20 50 25 5 | 1.8737 | 0.005 | 40.7 | 1.8 |
| (3) 20 45 25 10 | 1.8767 | 0.009 | — | — |
| (4) 25 45 25 5 | 1.8349 | 0.010 | 41.6 | 0.6 |
| (5) 30 50 15 5 | 1.7997 | 0.014 | 45.7 | 0.8 |
| B_2O_3 , La_2O_3 , Ta_2O_5 , ThO_2 | (6) 20 40 35 6 | 1.8699 | -0.006 | — |
| (6) 56.5 24.3 15.5 3.7 | 1.876 | — | 38.0 | — |
| (7) 20 35 15 30 | 1.8631 | -0.008 | — | — |
| (7) 53.0 20.9 6.3 19.8 | 1.871 | — | 43.0 | — |
| (8) 20 40 20 20 | 1.8637 | -0.006 | 42.2 | 0.7 |
| (8) 54.0 23.2 8.5 14.3 | 1.870 | — | 41.5 | 0.7 |
| (9) 19 46 25 10 | 1.8744 | -0.007 | 41.4 | 2.0 |
| (9) 53.4 27.7 11.5 7.5 | 1.8815 | — | 39.4 | — |
| (10) 18 45 30 7 | 1.8862 | -0.010 | — | — |
| (10) 52.2 27.9 14.4 5.5 | 1.8965 | — | — | — |
| (11) 18 37 25 20 | 1.8834 | -0.009 | 40.9 | 1.7 |
| (11) 50.9 22.6 11.0 14.0 | 1.892 | — | 39.2 | — |

はいえないが、 n_D に関してはほぼ 0.01 以下、 ν に関しては 1 以下の値で両者は一致している。しかし上述のように成分因子を簡単化するための 2 乗の項を省略したので、その影響があると思われるタンタルやニオブの系で、とくにそれらの合計が 20 mol% を超えた場合など、その差はやや目立っている。これらの点をもう少し精度のよいものにしてゆくためには、試料ガラスの脈理を除きあるいは研磨の精度を上げ、組成の分析を行なうなど、全面的に精度の向上をはかる必要がある。なほ念のためこの計算を他の文献中でデータ^{1~4)}について当ってみた。しかし從来のものは特許のデータであるためか、組成と屈折率との相対関係が一見しておかしいものもあって、信頼度の低いことが明らかになつたので、研究開

文として発表されている泉谷のデータ⁵⁾によって検討した。その結果は表-3 にかかげたが、ほぼ一定の傾向をもってかなりよく一致している。これは泉谷の組成が調合組成である点を考慮すれば、十分な裏付けを与えたものと解してよいのではなかろうか。

IV. 硼酸ランタン系ガラスの光学的領域

以上の検討の結果、実測値と計算値はほぼ一致することが明らかになつたので、前記の組成と屈折率ならびに Abbe 数との間の関係式 (1) や (2) は表-2 の成分因子の値を使って広範囲にわたるこの系のガラスについて、その組成から光学的性質を算出しうるものと考えられ、初めにあげたガラス化範囲の結果と合せて、 n_D - ν

Fig. 11. Optical region of B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 system.Fig. 12. Optical region of B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - Ta_2O_5 system.

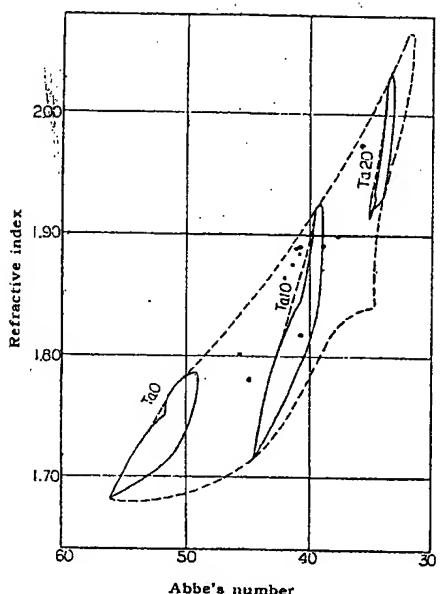


Fig. 13. Optical region of B_2O_3 - La_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 system.

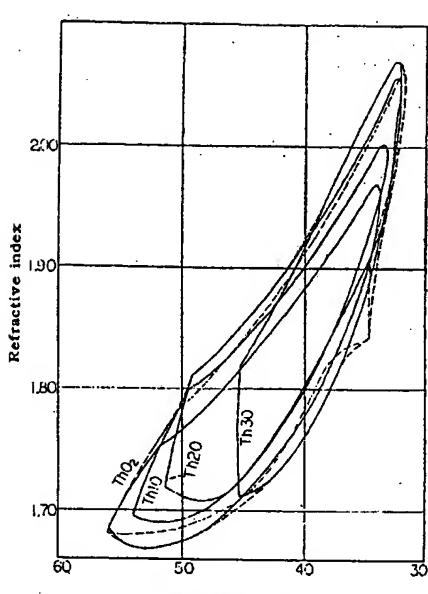
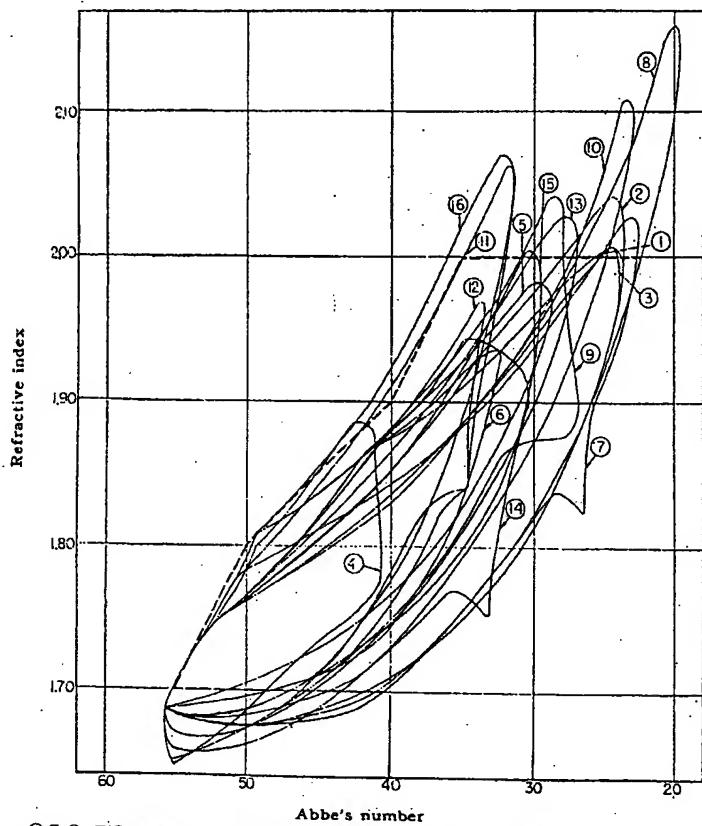


Fig. 14. Optical region of B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 - Ta_2O_5 system.

図表中における硝酸ランタン系ガラスの光学的領域を求めてみた。

その結果ガラス化範囲の場合と同様、4成分系について15、5成分系について20の n_D - ν 図が得られるが、ここにはただ ZrO_2 , ThO_2 , Ta_2O_5 を含む4および5成分系の結果を掲げるにとどめる(図11~14 参照)。一例として B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 系(図11)についてみると、まず細い実線は La_2O_3 または ZrO_2 の量のみを変化させていった場合の n_D と ν との関係で、図中の Zr 10, 20, 30, ……という点は、 La_2O_3 5 mol%, ZrO_2 10, 20, 30, ……mol% (残りは B_2O_3) の組成のガラスの n_D と ν を示す。したがってこれは形がゆがんでいるが3次座標を n_D - ν 図表中に写したもので(B_2O_3 一定の線だけ書いてない)、この中にガラス化範囲を書込んでゆけば求める系の光学的領域が描かれる。すなわち太い実線の ThO がそれである。ここでまず得られたのは B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 3成分系である。次に ThO_2 10 mol% 入った系を考え、同様な手続きで求めてゆくと Th 10の太い実線が得られる。同様にして Th 20, Th 30を求め、最後にそれら全体



① ZrO_2 - TiO_2 system ② Ta_2O_5 - TiO_2 system ③ WO_3 - TiO_2 system ④ ThO_2 - ZrO_2 system ⑤ Nb_2O_5 - ZrO_2 system ⑥ WO_3 - ZrO_2 system ⑦ TiO_2 - ThO_2 system ⑧ Ta_2O_5 - ThO_2 system ⑨ TiO_2 - Nb_2O_5 system ⑩ ThO_2 - Nb_2O_5 system ⑪ WO_3 - Nb_2O_5 system ⑫ ZrO_2 - Ta_2O_5 system ⑬ ThO_2 - Ta_2O_5 system ⑭ WO_3 - Ta_2O_5 system ⑮ Ta_2O_5 - WO_3 system ⑯ ZrO_2 - ThO_2 - Ta_2O_5 system

Fig. 15. Optical region of all tetracomponent systems.

を包括すると(破線でつなぐ)4成分系の光学的領域が出来上がる。この n_D と ν の値は、すべて域に入ってしまう。次に5成分系も全く同様である。ただ以上の分系 (B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 記のものは Ta_2O_5) を、さらに同じ手続で作り、それを繰り返すから、手数は2乗されてくる。違う、 B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - Ta_2O_5 しかし図中の点線は B_2O_3 - La_2O_3 であるが、4成分から5成分系になんと拡がっていないことがわかる。この系の光学的領域を全部一つにまとめてこの系のガラスの光学的限界、低分散側の限界線は、ほぼ 1.80 , $\nu=50$; $n_D=1.90$, $\nu=40$ 点をつないだ線で示され、およそに来る。以上はガラス化範囲が融量の問題があるので、実用的に内側に入ることは当然で、いのちの可能な限界線というべきで

なおこの議論が4成分だけあるいはそれ以上の多成分系を扱は、前述のように4成分系と5成分系に大差ないからで(5成分系 ThO_2 - Ta_2O_5 系は最も高屈折率である)、さらに多成分系にもって Zr などの特長が、 a/k の小さい

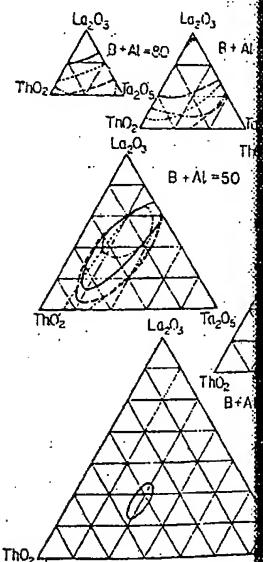


Fig. 16. Glass formation diagram for Al_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 system.

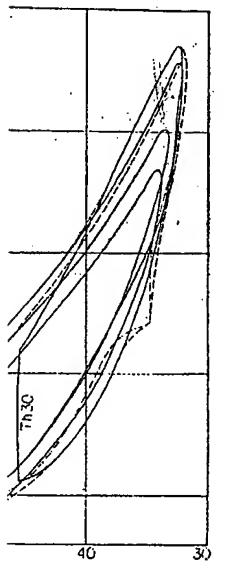


Fig. 14. Optical domain of the B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 system.

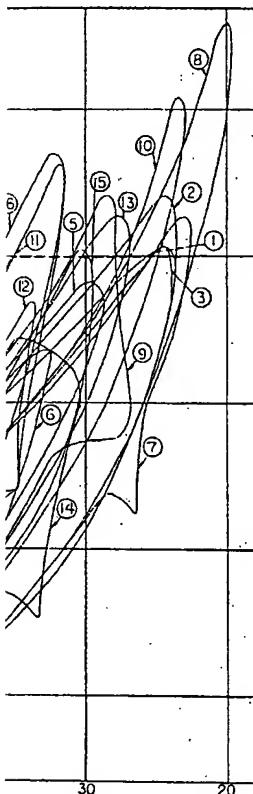


Fig. 15. Optical domain of the B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - Ta_2O_5 system.

を包括すると（破線でつなぐ） B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 4成分系の光学的領域が出来上る。すなわちこの系のガラスの n_D と ν の値は、すべて n_D - ν 図表上のこの領域に入ってしまう。次に5成分系の場合であるが、これも全く同様である。ただ以上のようにして得られる4成分系 (B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 - Ta_2O_5 系であれば、上記のものは TaO) を、さらに Ta_2O_5 10 mol, 20 mol% と同じ手順で作り、それを1つに包括するわけであるから、手数は2乗されてくる（図-14は作図の順序が違う、 B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - Ta_2O_5 系から出発している）。しかし図中の点線は B_2O_3 - La_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 系であるが、4成分から5成分系になってしまって光学的領域はほとんど拡がっていないことが解る。なお 図-15 は4成分系の光学的領域を全部一つにまとめたもので、これによってこの系のガラスの光学的限界が明らかになる。高屈折・低分散側の限界線は、ほぼ $n_D=1.70$, $\nu=55$; $n_D=1.80$, $\nu=50$; $n_D=1.90$, $\nu=40$; $n_D=2.00$, $\nu=35$ の各点をつないだ線で示され、およそ $n_D=1.70$ ~2.00 の間に来る。以上はガラス化範囲から求めたものであり、熔融量の問題もあるので、実用的意味ではこの線よりさらに内側に入ることは当然で、いわば硝酸ランタン系ガラスの可能な限界線というべきであろう。

なおこの議論が4成分だけを基礎として、5成分系あるいはそれ以上の多成分系を無視している点については、前述のように4成分系と5成分系とではその光学的領域に大差ないからで（5成分系中 B_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2 - ThO_2 - Ta_2O_5 系は最も高屈折低分散ガラスと考えられる）、さらに多成分系にあっても a/k の大きい Th , Zr などの特長が、 a/k の小さい成分によって平均化され

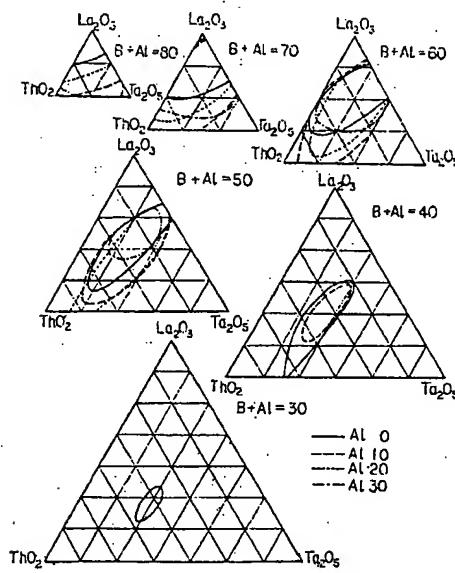


Fig. 16. Glass formation range of B_2O_3 - La_2O_3 - Al_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 system.

る効果が大きい、とみられる点を考慮した結果である。

最後に、アルミニウムの系について一言ふれて置きたい。 Al_2O_3 を加えることにより修飾イオンの入る量が増え、ガラス化範囲の拡がることは前述の通りで、3成分系、4成分系（図-7~10）でもその効果はあった。そこでさらに B_2O_3 - La_2O_3 - Al_2O_3 - ThO_2 - Ta_2O_5 の5成分系を調べてみたが、図-16 にみるように Al_2O_3 と共に Ta_2O_5 , ThO_2 側のガラス化範囲は拡がるが、 Ta_2O_5 の少い側のガラス化範囲はほとんど変化していない。高屈折・低分散側の限界は Ta_2O_5 の少い側の限界で決まるので、ここでも5成分系ではアルミニウムの効果が期待できないことを示している。したがってアルミナを含む系は4成分系で打切った。

V. む す び

以上 TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 など6種のa族高原子価酸化物を含む、4および5成分の硝酸ランタン系ならびに BaO , Al_2O_3 を含む若干の系について、ガラス化範囲と各系のガラスの屈折率および Abbe 数の測定を行い、別報¹⁰の計算式で各成分因子を求め、 n_D および ν に関して計算値と実測値とが一致することを確認した。その結果上記計算式と成分因子を使って、各組成のガラスの屈折率と Abbe がほぼ正確に計算出来ることが解ったので、ガラス化範囲の結果を利用し、 n_D - ν 図表上に以上の各系の光学的領域を求めてみた。硝酸ランタン系ガラスの高屈折・低分散側の限界は、ほぼ $n_D=1.70$, $\nu=55$; $n_D=1.80$, $\nu=50$; $n_D=1.90$, $\nu=40$; $n_D=2.00$, $\nu=35$ の各点をつないだ線で示され、およそ $n_D=1.70$ ~2.00 の間にあることが解った。また4成分以上の多成分系についても、3成分系の場合同様にガラス化範囲がガラス化条件から求められることも確認された（実際に4成分系までで、それ以上は取り扱いが非常に複雑になる）。

終りにガラス研究にお世話になった千代田光学の金子昌能氏、実験ならびに測定された佐竹一謙、杉本一次、中島正江の諸君に謝意を表す。

引 用 文 献

- 1) W.G. Morey. Brit. Pat. 462,304 (1937); U.S. Pat. 2,150,694 (1939)
- 2) L.W. Eberlin. U.S. Pat. 2,206,081 (1940); 2,214,249 (1941)
- 3) K.H. Sun. U.S. Pat. 2,430,540; 2,434,147~50 (1947); *Glass Ind.*, 28, 637 (1947); 29, 83 (1948)
- 4) K.H. Sun, T.E. Callear. U.S. Pat. 2,466,510 (1948)
- 5) 今岡 桂. 窓協, 67, 364 (1959)
- 6) 今岡 桂. 窓協, 69, 282 (1961); 生研報告, 6 [4] 127 (1957)
- 7) 今岡 桂. 工化, 64, 871 (1961)
- 8) 今岡 桂. 山崎敏子. 窓協, 70 [4] 89 (1962)
- 9) 泉谷徹郎. 大工試報告, No. 311 (1958)

(8/29/61 受付)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Melting in platinum crucible.

Measurements of refractive index by Pulfrich refractometer.

Reference:

Imaoka M. and Yamazaki T., J.Ceram.Assoc.Jpn, 1962, vol. 70, No. 5, p. 115.

Mol.% by batch

| GNo | B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | ThO ₂ | Nb ₂ O ₅ | Ta ₂ O ₅ | WO ₃ | Al ₂ O ₃ | n _D | v |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------|------|
| 146372 | 24.21 | 51.33 | 5.05 | 19.41 | - | - | - | - | - | 1.851 | - |
| 146373 | 19.37 | 56.66 | 11.11 | 12.86 | - | - | - | - | - | 1.9135 | 32 |
| 146374 | 20.34 | 53.19 | 10.41 | 16.06 | - | - | - | - | - | 1.8982 | 31.5 |
| 146375 | 18.46 | 49.37 | 18.16 | 14.01 | - | - | - | - | - | 1.9443 | - |
| 146376 | 28.93 | 56.4 | 5.53 | - | 9.14 | - | - | - | - | 1.8183 | 41.5 |
| 146377 | 25.56 | 23.93 | 11.73 | - | 38.78 | - | - | - | - | 1.8556 | 34.4 |
| 146378 | 26.77 | 37.58 | 15.35 | - | 20.3 | - | - | - | - | 1.8737 | 30.1 |
| 146379 | 21.24 | 37.28 | 21.33 | - | 20.14 | - | - | - | - | 1.9489 | 27 |
| 146380 | 15.58 | 45.68 | 8.99 | - | - | 29.75 | - | - | - | 2.0167 | 25.2 |
| 146381 | 17.72 | 46.03 | 13.57 | - | - | 22.67 | - | - | - | 2.0109 | 24.3 |
| 146382 | 11.3 | 44.08 | 8.65 | - | - | 35.97 | - | - | - | 2.0796 | - |
| 146383 | 15.37 | 44.85 | 15.4 | - | - | - | 24.38 | - | - | 1.9891 | - |
| 146384 | 16.05 | 46.96 | 11.51 | - | - | - | 25.48 | - | - | 1.9707 | - |
| 146385 | 15.89 | 46.48 | 4.56 | - | - | - | - | 33.07 | - | 1.9061 | - |
| 146386 | 18.27 | 53.43 | 13.1 | - | - | - | - | 15.21 | - | 1.9402 | - |
| 146387 | 16.4 | 42.88 | 4.2 | - | - | - | - | 36.53 | - | 1.8852 | 31.9 |
| 146388 | 15.02 | 44.62 | 16.44 | - | - | - | - | 23.93 | - | 1.9731 | 25.8 |
| 146389 | 20.27 | 21.08 | - | 15.94 | 42.71 | - | - | - | - | 1.8178 | 43.8 |
| 146390 | 16.95 | 19.83 | - | 15. | 48.22 | - | - | - | - | 1.8439 | 41.2 |
| 146391 | 20.02 | 28.03 | - | 14.16 | 37.8 | - | - | - | - | 1.8488 | 41.9 |
| 146392 | 18.25 | 51.26 | - | 9.66 | - | 20.83 | - | - | - | 1.9215 | - |
| 146393 | 18.91 | 53.21 | - | 13.42 | - | 14.47 | - | - | - | 1.9078 | 35.3 |
| 146394 | 19.45 | 45.52 | - | 10.33 | - | - | 24.7 | - | - | 1.872 | 39.4 |
| 146395 | 15.11 | 44.2 | - | 16.72 | - | - | 23.98 | - | - | 1.9082 | 37.3 |
| 146396 | 15.99 | 46.77 | - | 10.61 | - | - | - | 26.63 | - | 1.8694 | 36.4 |
| 146397 | 13.37 | 44.69 | - | 10.14 | - | - | - | 31.8 | - | 1.8898 | 33.4 |
| 146398 | 15.73 | 52.61 | 7.75 | 23.91 | - | - | - | - | - | 1.895 | 34 |
| 146399 | 14.22 | 24.96 | - | - | 40.45 | 20.36 | - | - | - | 1.971 | 31.2 |
| 146400 | 16.56 | 34.45 | - | - | 27.92 | 21.08 | - | - | - | 1.9466 | 32.5 |
| 146401 | 17.2 | 38.68 | - | - | 25.16 | 18.96 | - | - | - | 1.9414 | 34.1 |
| 146402 | 15.51 | 18.1 | - | - | 44.16 | 22.23 | - | - | - | 1.943 | 31 |
| 146403 | 23.53 | 36.71 | - | - | 14.87 | - | 24.89 | - | - | 1.8172 | 40.8 |
| 146404 | 16.66 | 38.98 | - | - | 12.64 | - | 31.72 | - | - | 1.8905 | 38.7 |
| 146405 | 30.04 | 34.99 | - | - | 18.96 | - | 16.01 | - | - | 1.7797 | 45.2 |
| 146406 | 17.67 | 33.08 | - | - | 26.81 | - | 22.43 | - | - | 1.8891 | 40.7 |
| 146407 | 10.66 | 25.01 | - | - | 30.4 | - | 33.92 | - | - | 1.9723 | 35.6 |
| 146408 | 24.77 | 38.64 | - | - | 23.49 | - | 13.1 | - | - | 1.8012 | 45.7 |
| 146409 | 17.4 | 40.71 | - | - | 19.8 | - | 22.09 | - | - | 1.8889 | 41.1 |
| 146410 | 16.91 | 31.65 | - | - | 19.24 | - | 32.2 | - | - | 1.8979 | 37.7 |
| 146411 | 14.74 | 34.48 | - | - | 13.97 | - | - | 36.81 | - | 1.8755 | 34.8 |
| 146412 | 10.02 | 31.27 | - | - | 25.34 | - | - | 33.37 | - | 1.9314 | 33.9 |
| 146413 | 14.85 | 26.07 | - | - | 28.17 | - | - | 30.91 | - | 1.8905 | 35.6 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| GNo | B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | ThO ₂ | Nb ₂ O ₅ | Ta ₂ O ₅ | WO ₃ | Al ₂ O ₃ | n _D | v |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------|------|
| 146414 | 14.12 | 44.04 | - | - | - | 11.98 | 29.87 | - | - | 1.9594 | - |
| 146415 | 17.12 | 48.07 | - | - | - | 13.07 | 21.73 | - | - | 1.9253 | - |
| 146416 | 9.86 | 38.46 | - | - | - | 18.83 | - | 32.85 | - | 1.9976 | 27 |
| 146417 | 14.24 | 41.65 | - | - | - | 20.39 | - | 23.71 | - | 1.9555 | 28.5 |
| 146418 | 9.78 | 38.16 | - | - | - | 24.9 | - | 27.15 | - | 2.0019 | 25.2 |
| 146419 | 13.17 | 38.52 | - | - | - | - | 20.9 | 27.41 | - | 1.9241 | 33.2 |
| 146420 | 13.59 | 42.49 | - | - | - | - | 28.81 | 15.12 | - | 1.9289 | - |
| 146421 | 11.54 | 42.43 | - | - | - | - | 19.11 | 26.92 | - | 1.9441 | - |
| 146422 | 25.5 | 32.54 | - | - | 35.17 | - | - | - | 6.79 | 1.7698 | 50.6 |
| 146423 | 24.99 | 42.52 | - | - | 25.84 | - | - | - | 6.65 | 1.776 | 51.1 |
| 146424 | 28.12 | 32.9 | - | - | 35.55 | - | - | - | 3.43 | 1.7665 | 51.8 |
| 146425 | 26.03 | 22.15 | - | - | 44.88 | - | - | - | 6.93 | 1.7542 | 49.9 |
| 146426 | 14.04 | 43.81 | 16.11 | 8.28 | 17.75 | - | - | - | - | 1.9921 | 26.7 |
| 146427 | 14.82 | 39.9 | 9.78 | 11.3 | 24.21 | - | - | - | - | 1.956 | - |
| 146428 | 14.73 | 45.96 | 16.9 | 13.04 | - | 9.37 | - | - | - | 1.9904 | - |
| 146429 | 13.38 | 41.76 | 15.36 | 3.95 | - | 25.55 | - | - | - | 2.0574 | - |
| 146430 | 10.87 | 50.88 | 4.16 | 6.41 | - | 27.67 | - | - | - | 2.0315 | 26.6 |
| 146431 | 12.27 | 41.02 | 4.02 | 9.31 | - | - | 33.38 | - | - | 1.9596 | 31.5 |
| 146432 | 10.09 | 47.21 | 7.72 | 2.98 | - | - | 32.01 | - | - | 1.9989 | 28.3 |
| 146433 | 16.24 | 43.42 | 13.31 | 12.32 | - | - | 14.72 | - | - | 1.9533 | - |
| 146434 | 13.64 | 42.56 | 13.04 | 8.05 | - | - | - | 22.71 | - | 1.9527 | - |
| 146435 | 10.83 | 50.67 | 2.07 | 6.39 | - | - | - | 30.05 | - | 1.9233 | 33 |
| 146436 | 13.46 | 31.5 | 3.82 | - | 25.53 | 25.7 | - | - | - | 2.015 | - |
| 146437 | 13.2 | 35.15 | 8.62 | - | 21.44 | 21.58 | - | - | - | 2.0216 | 24.9 |
| 146438 | 14.69 | 39.1 | 14.43 | - | 15.84 | 15.95 | - | - | - | 2.0222 | 24.1 |
| 146439 | 12.69 | 39.6 | 7.3 | - | 8.1 | 32.31 | - | - | - | 2.0447 | 25.8 |
| 146440 | 10.83 | 16.9 | 8.28 | - | 41.08 | - | 22.91 | - | - | 2.024 | 27.3 |
| 146441 | 14.81 | 34.75 | 12.78 | - | 14.08 | - | 23.57 | - | - | 1.9835 | 26.4 |
| 146442 | 10.58 | 28.41 | 3.46 | - | 28.69 | - | 28.85 | - | - | 1.9968 | - |
| 146443 | 8.93 | 27.86 | 6.83 | - | 28.16 | - | 28.23 | - | - | 2.0369 | - |
| 146444 | 11.2 | 41.69 | 15.38 | - | 16.89 | - | - | 14.83 | - | 2.0089 | - |
| 146445 | 9.68 | 36.04 | 6.65 | - | 21.98 | - | - | 25.65 | - | 1.9802 | 29.5 |
| 146446 | 10.81 | 33.73 | 4.13 | - | 27.33 | - | - | 24. | - | 1.965 | 31.3 |
| 146447 | 14.43 | 37.02 | 13.61 | - | - | 22.65 | 12.28 | - | - | 2.0377 | - |
| 146448 | 13.73 | 48.18 | 9.82 | - | - | 6.48 | 21.78 | - | - | 2.0078 | 26.3 |
| 146449 | 13.1 | 45.99 | 5.62 | - | - | 25.01 | 10.28 | - | - | 2.029 | 26.9 |
| 146450 | 11.71 | 36.53 | 8.96 | - | - | 29.8 | - | 13. | - | 2.0632 | - |
| 146451 | 9.24 | 43.24 | 3.49 | - | - | 23.52 | - | 20.51 | - | 2.039 | - |
| 146452 | 12.34 | 49.61 | 6.08 | - | - | 20.24 | - | 11.73 | - | 2.0175 | 25.9 |
| 146453 | 14.91 | 40.01 | 14.69 | - | - | 16.24 | - | 14.16 | - | 2.0072 | 23.2 |
| 146454 | 8.74 | 40.88 | 3.33 | - | - | - | 27.72 | 19.33 | - | 2.0067 | - |
| 146455 | 12.07 | 42.35 | 6.92 | - | - | - | 28.61 | 10.05 | - | 1.9883 | - |
| 146456 | 13.61 | 36.64 | 11.19 | - | - | - | 12.49 | 26.07 | - | 1.9647 | 26.4 |
| 146457 | 16.18 | 33.69 | - | 15.89 | 27.3 | 6.95 | - | - | - | 1.8954 | - |
| 146458 | 13.66 | 31.96 | - | 9.03 | 32.31 | 13.04 | - | - | - | 1.9431 | 35.2 |
| 146459 | 10.94 | 17.06 | - | 9.68 | 48.4 | 13.92 | - | - | - | 1.9499 | 32.9 |
| 146460 | 12.56 | 39.23 | - | 7.39 | 5.36 | - | 35.47 | - | - | 1.947 | - |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| GNo | B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | ThO ₂ | Nb ₂ O ₅ | Ta ₂ O ₅ | WO ₃ | Al ₂ O ₃ | n _D | v |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------|------|
| 146461 | 11.62 | 30.83 | - | 11.66 | 24.99 | - | 20.91 | - | - | 1.9441 | 38 |
| 146462 | 9.64 | 25.73 | - | 7.27 | 31.28 | - | 26.08 | - | - | 1.972 | 35.5 |
| 146463 | 11.74 | 27.47 | - | 5.19 | 27.76 | - | 27.84 | - | - | 1.9517 | 36.2 |
| 146464 | 11.49 | 15.34 | - | 8.79 | 43.57 | - | 20.8 | - | - | 1.9187 | 37.5 |
| 146465 | 11.75 | 31.47 | - | 8.89 | 25.5 | - | - | 22.39 | - | 1.9165 | 38 |
| 146466 | 11.57 | 18.05 | - | 13.65 | 43.88 | - | - | 12.84 | - | 1.8833 | 38.3 |
| 146467 | 10.7 | 16.69 | - | 3.16 | 33.82 | - | - | 35.63 | - | 1.89 | - |
| 146468 | 11.43 | 40.11 | - | 5.06 | - | 16.3 | 27.1 | - | - | 1.9991 | 28.1 |
| 146469 | 9.76 | 45.66 | - | 11.51 | - | 12.42 | 20.64 | - | - | 1.9665 | 32.1 |
| 146470 | 6.28 | 44.06 | - | 5.56 | - | 17.97 | - | 26.13 | - | 2.0396 | 26.2 |
| 146471 | 7.06 | 39.72 | - | 7.51 | - | - | 26.93 | 18.78 | - | 1.9963 | 30.1 |
| 146472 | 11.1 | 39.13 | - | 4.95 | - | - | 35.51 | 9.32 | - | 1.9571 | - |
| 146473 | 8.38 | 39.1 | - | 7.39 | - | - | 26.51 | 18.62 | - | 1.9813 | 30.7 |
| 146474 | 9.08 | 14.17 | - | - | 40.19 | 17.34 | 19.22 | - | - | 2.004 | 27.6 |
| 146475 | 9.8 | 26.17 | - | - | 31.92 | 5.39 | 26.71 | - | - | 2.0029 | - |
| 146476 | 10.07 | 15.71 | - | - | 38.21 | 19.23 | - | 16.77 | - | 1.9854 | 28.4 |
| 146477 | 9.47 | 29.44 | - | - | 23.86 | 5.69 | - | 31.54 | - | 1.9598 | 31.9 |
| 146478 | 9.23 | 28.68 | - | - | 29.12 | 17.61 | - | 15.36 | - | 2.0168 | 28.6 |
| 146479 | 7.85 | 24.5 | - | - | 29.78 | - | 24.83 | 13.03 | - | 1.9958 | 31.7 |
| 146480 | 12.24 | 38.13 | - | - | - | 10.37 | 25.76 | 13.51 | - | 1.9684 | 30.2 |
| 146481 | 9.27 | 43.39 | - | - | - | 11.8 | 9.81 | 25.73 | - | 1.9963 | - |
| 146482 | 23.27 | 32.67 | 5.34 | - | 35.3 | - | - | - | 3.41 | 1.8247 | - |
| 146483 | 11.27 | 43.93 | - | 9.97 | - | - | 23.83 | - | 11. | 1.8653 | 40.1 |
| 146484 | 15.29 | 44.71 | - | 10.15 | - | - | 24.26 | - | 5.6 | 1.8688 | 39.3 |
| 146485 | 9.84 | 30.69 | - | - | 18.65 | - | 31.22 | - | 9.6 | 1.8971 | 37.2 |
| 146486 | 11.12 | 37.2 | - | - | 12.03 | - | 30.31 | - | 9.34 | 1.8933 | 38.5 |

2 PAGE BLANK (USPTO)